

DE4100604**Publication number:** DE4100604**Publication date:** 1992-02-27**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: *B02C17/16; B02C17/20; B02C23/18; C03B19/10;
B02C17/00; B02C17/16; B02C23/18; C03B19/00;*
(IPC1-7): B02C17/16; B02C17/20; B02C23/18;
C03B19/00

- european: B02C17/16; B02C17/20; B02C23/18; C03B19/10B

Application number: DE19914100604 19910111**Priority number(s):** DE19914100604 19910111**Also published as:**

JP6144873 (A)

GB2251814 (A)

FR2671493 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE4100604

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Patentschrift
①0 DE 41 00 604 C 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
B 02 C 17/16
B 02 C 23/18
B 02 C 17/20
C 03 B 19/00

②1 Aktenzeichen: P 41 00 604.6-23
②2 Anmeldetag: 11. 1. 91
④3 Offenlegungstag: —
⑥6 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 27. 2. 92

DE 41 00 604 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Schott Glaswerke, 6500 Mainz, DE

⑦2 Erfinder:
Paschke, Hartmut, Dr., 8300 Ergolding, DE; Daimer,
Johann, 8307 Oberahrain, DE; Häring, Richard, 8300
Landshut, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

⑤4 Verfahren zur Herstellung von feinstem Glaspulver hoher Reinheit (mittlere Korngröße $\leq 10\mu\text{m}$)

⑤7 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von feinstem Glaspulver hoher Reinheit beschrieben, bei dem Glaspulver mit einer maximalen Korngröße $\leq 300\mu\text{m}$ in einer Rührwerksmühle mit Mahlkörpern aus Glas, deren Abrieb die Eigenschaften des erzeugten Glaspulvers nicht beeinträchtigt, in Anwesenheit einer Mahlfüssigkeit, bestehend aus Wasser oder Gemischen aus wenigstens 50 Gew.-% Wasser mit wenigstens einer wasserlöslichen, sauerstoffhaltigen organischen Verbindung mit 1 bis 5 C-Atomen im Molekül bis zur gewünschten Korngröße gemahlen, danach der Mahlschlicker gefroren und anschließend das Lösungsmittel durch Gefriertrocknung aus dem Mahlschlicker entfernt wird. Das Glaspulver kann mit mittleren Korngrößen d_{50} von bis zu $0,2\mu\text{m}$ hergestellt werden und eignet sich insbesondere als Füllstoff für Kunstharze im Dentalbereich.

DE 41 00 604 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung feinsten Glaspulver hoher Reinheit mit einer mittleren Korngröße d_{50} von $\leq 10 \mu\text{m}$ durch Naßmahlen in Gegenwart von Mahlkörpern.

Hochreine Glaspulver werden insbesondere als Füllmittel für Kunststoffe benötigt, die im Dentalbereich, z. B. Zahnrestorationen eingesetzt werden. Für derartige Glaspulver werden mittlere Partikeldurchmesser d_{50} von höchstens $10 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 5 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 3 \mu\text{m}$ benötigt, da mit zunehmender Feinheit (abnehmendem Partikeldurchmesser) die mechanischen Eigenschaften wie Polierbarkeit und Abrasionsbeständigkeit verbessert werden. Zu große Glaspartikel ($> 10 \mu\text{m}$) ergeben beim ausgehärteten Kunststoff eine raue Oberfläche oder brechen aus und hinterlassen Löcher und scharfe Kanten. Der Brechungsindex des Glaspulvers muß sehr gut mit dem des Kunststoffes übereinstimmen, um eine hohe Transparenz und Transluzenz des gefüllten Kunststoffes zu erreichen. Enthält das Glaspulver z. B. färbende Partikel oder Partikel mit abweichenden Brechungsindices, verschlechtern sich Transluzenz und Transparenz und ggfls. die Farbe des gefüllten Kunststoffes, so daß eine Verwendung häufig nicht mehr oder nur noch sehr eingeschränkt möglich ist.

Die Herstellung von Glaspulvern erfolgt durch Mahlung. Nachteilig bei den bisherigen Mahlverfahren ist der zum Teil hohe Energieaufwand für die Mahlung, eine lange Mahldauer für feine Körnungen und ein hoher Abrieb von Mahlsteinen und der Mühlenwandung. Die Abrieb-Partikel verschlechtern die Transparenz und Transluzenz des gefüllten Kunststoffes und gestalten die Herstellung sehr heller Zahnfarben schwierig.

Die herkömmlichen Trockenmahlverfahren befinden sich bei diesen geringen Korngrößen an ihrer Leistungsgrenze, erfordern lange Mahlzeiten und benötigen im allgemeinen einen zusätzlichen Windsichter zur Klassierung des Mahlgutes. Abrieb der Mahlkörper, Verschleiß des Mahlbehälters oder des Windsichters und Energieaufwand sind so hoch, daß diese Mahlverfahren für die Herstellung von feinsten Glaspulvern ungeeignet sind.

Durch Naßmahlverfahren mit Wasser sind zwar feine Körnungen in kürzerer Zeit als mit Trockenmahlverfahren herstellbar, jedoch unterliegen auch hier die Mahlkörper einem erheblichen Abrieb und ein besonderer Nachteil ist darin zu sehen, daß aus dem Mahlschlicker beim Trocknen aus dem Glaspulver auch zahlreiche Agglomerate, d. h. sehr feste Zusammenballungen von Pulverpartikeln, entstehen, die ähnlich wie große Einzelpartikel wirken und die Eigenschaften des gefüllten Kunststoffes drastisch verschlechtern. Mahlt man dagegen in Anwesenheit von organischen Flüssigkeiten, bei denen beim Trocknen die Agglomeratbildung weitgehend unterbleibt (z. B. niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe), so verlängern sich die Mahlzeiten erheblich, die Menge des Mahlabriebs steigt entsprechend stark an und es werden zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen, z. B. Explosions-Schutz, erforderlich.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von feinstem Glaspulver hoher Reinheit zu finden, bei dem der Mahlvorgang in verhältnismäßig kurzer Zeit und mit geringem Energieaufwand durchführbar ist, bei dem mittlere Korngrößen d_{50} von $0,2$ bis $10 \mu\text{m}$, vorzugsweise $0,5$ bis $5 \mu\text{m}$, insbesondere $0,5$ – $2 \mu\text{m}$ erzeugt werden können und bei dem ein Glaspulver mit einer Reinheit anfällt, das auch die Herstellung von gefüllten Kunststoffen im Dentalbereich

für sehr helle Zahnfarben gestattet.

Diese Aufgabe wird durch das in dem Patentanspruch 1 beschriebene Verfahren gelöst.

Das Verfahren wird unter Verwendung einer Rührwerksmühle (Attritor-Mühle) durchgeführt, da Glaspulver der gewünschten Feinheit sich in einer solchen Mühle besonders einfach herstellen läßt. Zur Erzielung kurzer Mahlzeiten ist es weiterhin erforderlich, die Mahlung in Gegenwart einer Mahlflüssigkeit, bestehend aus Wasser oder Gemischen aus wenigstens 50 Gew.-% Wasser und wenigstens einer wasserlöslichen sauerstoffhaltigen organischen Verbindung mit 1 bis 5 C-Atomen im Molekül durchzuführen. Als organische Verbindung geeignet sind Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Pentanal, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Ester, z. B. Ethylacetat, Methylacetat, Propylacetat, Methyl-, Ethyl-, Propylformiat oder Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure. Die ein-, zwei- und dreiwertigen Alkohole sind ebenfalls geeignet. Als dreiwertiger Alkohol geeignet ist z. B. Glycerin, das aber bereits lange Verdampfungszeiten benötigt, als zweiwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglycol oder die Propandiole in Frage. Besonders geeignet sind die einwertigen Alkohole, insbesondere solche mit bis zu fünf C-Atomen im Molekül. Mischungen von Wasser mit organischen Verbindungen werden bevorzugt, da bei ihnen der Angriff des Wassers auf das Glaspulver geringer ist. Von den acht isomeren Pentanolen können die meisten nur in Mischung mit niedrigen Alkoholen Verwendung finden, da bis auf 2-Pentanol ihre Wasserlöslichkeit unzureichend ist. Ihre Verwendung ist auch wegen des teilweise unangenehmen Geruchs mit Nachteilen verbunden. Von den 4 Isomeren des Butanols sind ebenfalls einige nur mäßig in Wasser löslich, so daß sie ebenfalls nur in Mischung mit anderen Alkoholen zur Anwendung kommen. Gut geeignet ist jedoch sowohl wegen seiner guten Wasserlöslichkeit als auch wegen seines hohen Schmelzpunktes der tert.-Butylalkohol.

Von den organischen Verbindungen werden solche bevorzugt, deren Siedepunkt nicht über 100°C liegt, da ansonsten die Entfernung aus dem Mahlschlicker bei der Trocknung zu lange dauert. Insbesondere bevorzugt werden Aceton, tert.-Butylalkohol, Methanol, Ethanol sowie n- und i-Propanol. Mit Mischungen dieser Alkohole sowie Aceton mit 80 bis 99 Gew.-% Wasser werden besonders gute Mahlergebnisse erzielt. Der Wasseranteil in dem Gemisch soll bevorzugt so gewählt werden, daß die Mischung einen Gefrierpunkt von oberhalb -40°C besitzt, da für Gefrieranlagen, die bei tieferen Temperaturen arbeiten, ein unverhältnismäßig großer Aufwand getrieben werden muß.

Es hat sich weiter als vorteilhaft erwiesen, wenn der Mahlvorgang innerhalb eines pH-Bereiches von 1 bis 12 vorgenommen wird. Außerhalb dieser Grenzen kann ein saurer oder alkalischer Angriff auf das Glas erfolgen.

Besonders vorteilhaft ist es, entweder im sauren Milieu, d. h. bei pH-Werten von 1 bis 6, insbesondere 3 bis 6 oder im alkalischen Milieu, d. h. bei pH-Werten von 8 bis 12, insbesondere 8 bis 11 zu arbeiten. Bei diesen pH-Werten verändert sich die Viskosität des Mahlschlickers zu kleineren Werten hin. Durch die geringere Viskosität des Schlickers wird der für die Zerkleinerung des Glases genutzte Anteil der eingebrachten Mahlernergie größer und der zum "Rühren" des Schlickers verbrauchte Anteil geringer, so daß die Mahlleistung sich erhöht. Die Einstellung des pH-Werts kann an sich mit beliebigen Säuren und Basen erfolgen, sofern diese nicht oder nur in

geringem Umfang mit dem Glas reagieren. Bevorzugt werden jedoch solche Säuren und Basen, die sich auch leicht wieder aus dem Mahlschlicker entfernen lassen, also leichtflüchtige Säuren und Basen wie Essigsäure, HCl, NH_4OH , NH_3 , Methylamin, Dimethylamin, Ethyl- und Diethylamin usw. Bevorzugt Verwendung finden HCl, NH_4OH , NH_3 und Ethylamin.

Um die Eigenschaften des erzeugten Glaspulvers im Hinblick auf Farbe, Transparenz bzw. Transluzenz im verarbeiteten Zustand nicht zu beeinträchtigen, werden Mahlkörper aus einem Glas eingesetzt, dessen Abrieb die Eigenschaften des erzeugten Glaspulvers nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt. Optische und mechanische Eigenschaften wie Brechungsindex, Farbe, Härte, Hydrolysebeständigkeit, Polierbarkeit usw. des für die Mahlkörper eingesetzten Glases sollen den entsprechenden Eigenschaften des zu vermahlenden Glases ähnlich oder bevorzugt gleich sein. Bevorzugt wird es, wenn die Mahlkörper und das zu vermahlende Glas die gleiche Zusammensetzung haben.

Für die Mahlung in der Rührwerksmühle (Attritor-mühle) muß das Mahlgut vorzerkleinert sein und zwar auf eine maximale Korngröße $\leq 300 \mu\text{m}$, bevorzugt $\leq 200 \mu\text{m}$. Diese Vorzerkleinerung kann zweckmäßigerweise durch eine Trockenmahlung des Glases in einer Kugelmühle erfolgen, in der sich diese Korngrößen schnell und ohne meßbaren Abrieb von Mahlbehälter und Mahlkugeln erzeugen lassen.

Für die Feinmahlung des vorzerkleinerten Glaspulvers auf die gewünschte Größe in der Rührwerksmühle werden Mahlkörper einer Größe von 0,3 bis 10 mm verwendet. Sind die Mahlkörper größer als 10 mm, so resultieren daraus sehr lange Mahldauern, ferner erhöht sich der Verschleiß der Mahlkörper und der Mühle sehr stark. Bei der Mahlung in der Rührwerksmühle wird das zu mahlende Glas als Schlicker (Suspension) durch die Mühle gepumpt und die Mahlkörper werden durch verschiedene Maßnahmen, z. B. eine Filterpatrone oder einen entsprechend dimensionierten Reibspalt, zurückgehalten. Sind die Mahlkörper kleiner als 0,3 mm, so besteht die Gefahr, daß sie nicht mehr ausreichend zurückgehalten werden und die Rückhaltesysteme beschädigen.

Die Anzahl der Mahlkörper beeinflusst die Mahlwirkung und damit die Mahldauer, die notwendig ist, um ein Pulver einer bestimmten Korngröße herzustellen. Bei gleichem Gewichtsverhältnis von Mahlkörpern zu Mahlgut steigt bei kleineren Mahlkörpern deren Anzahl und damit die Anzahl der Berührungspunkte, zwischen denen die Glaspartikel zermahlen werden und es vermindert sich die Mahldauer. Mahlkörper mit einer Größe von 0,5 bis 2 mm werden daher bevorzugt. Die Mahlkörper können in Form von Kugeln, zylinderförmigen Körpern oder Glasbruch vorliegen. Bevorzugt wird die zylindrische Form der Mahlkörper, da mit dieser Form ein optimales Mahlergebnis erreicht werden kann. Diese Mahlkörper können aus Stababschnitten eines geeigneten Glasstabes gewonnen werden oder durch Sintern von aus Glaspulver trocken gepreßten oder extrudierten Vorformlingen. Unter Größe wird bei kugelförmigen Mahlkörpern der Durchmesser und bei Glasbruch die Korngröße verstanden. Bei würfelförmigen und dergl. Körpern sollen Länge, Breite und Höhe und bei zylindrischen Körpern Durchmesser und Länge innerhalb der genannten Größen liegen. Bei diesen Körpern wird es bevorzugt, wenn die Körper möglichst kompakt sind, z. B. daß die einzelnen Abmessungen weitgehend gleich sind.

Bei Rührwerksmühlen sind der Mahlbehälter, das Rührwerk und andere durch Abrasion gefährdete Teile im allgemeinen mit Metall, insbesondere Hartmetall oder mit verschleißfester Keramik, z. B. Al_2O_3 , Prozelan, ausgekleidet oder bestehen daraus. Der Abrieb der Keramik verschlechtert aber die Transluzenz und Transparenz der mit diesen Pulvern hergestellten gefüllten Kunstharzmassen, während Metallabrieb sogar zu einer Graufärbung führt, so daß es bevorzugt wird, diese Mühlenteile aus dem zu vermahlenden oder einem in seinen Eigenschaften ähnlichen Glas herzustellen oder mit einem solchen Glas oder mit einem abriebfesten, lösemittelbeständigen Kunststoff zu überziehen. Die mechanische Haltbarkeit des Kunststoffüberzugs kann durch Verstärkung mit Glaspulver oder Glasfasern, die bevorzugt aus dem zu vermahlenden oder einem ähnlichen Glas bestehen, verbessert werden. Geeignete Kunststoffe aus der Gruppe der Polyurethane, Aramide oder Fluorkohlenwasserstoffharze sind zur Auskleidung von Mühlen an sich bekannt.

Nachdem das Glaspulver bis zur gewünschten Feinheit gemahlen worden ist, wird der Glasschlicker tiefgefroren und gefriergetrocknet. Bei der Gefriertrocknung wird das gefrorene Lösungsmittel in Hochvakuum durch Sublimation verdampft. Die Gefriertrocknung ist an sich wohl bekannt und es werden von zahlreichen Herstellern Gefriertrocknungsanlagen im Handel angeboten. Da die Kosten für Gefriertrocknungsanlagen mit Arbeitstemperaturen unter -40°C stark ansteigen, werden Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische bevorzugt, die bereits bei Temperaturen bis -40°C gefroren sind. Nach dem Gefriertrocknen liegt das Glaspulver in feinverteilter Form ohne Agglomeratbildung vor und ist an sich gebrauchsfertig.

Es können jedoch aus dem Kunststoffabrieb der Mühlenauskleidung oder aus den verwendeten Lösungsmitteln Rückstände in dem Glaspulver vorhanden sein, die zum Teil sehr fest von der Glasoberfläche adsorbiert werden und die in einigen Fällen dazu führen, daß das erzeugte Glaspulver für sehr helle Zahnfarben nicht brauchbar ist. In solchen Fällen und auch ganz allgemein, falls ganz besonders reine Glaspulver erzeugt werden sollen, erhitzt man das Glaspulver nach der Gefriertrocknung noch 1 Stunde bis 10 Tage in oxidierender Atmosphäre, d. h. normalerweise an Luft bei Temperaturen zwischen 250°C bis zur Transformationstemperatur T_g des Glaspulvers, wobei die organischen Bestandteile oxidiert werden. Die Dauer der Erhitzung hängt ab von der Temperatur, auf die das Glaspulver erhitzt wird und von der Festigkeit, mit der die organischen Bestandteile an das Glaspulver adsorbiert sind und ist zweckmäßigerweise auf die jeweiligen Mahlbedingungen abzustimmen. Gute Ergebnisse erhält man im allgemeinen mit Behandlungsdauern von 12 bis 48 Stunden bei 400 bis 600°C .

Mit dem gefundenen Verfahren lassen sich unschwer sehr reine Glaspulver mit mittleren Korngrößen d_{50} von $0,2$ bis $10 \mu\text{m}$ erzeugen, wobei die Korngrößen z. B. mit Laserbeugungs- oder Sedimentationsverfahren (DIN 66 111) bestimmt werden. Derartige Glaspulver sind zur Herstellung von Sinterglaskeramik, insbesondere aber in der Dentaltechnik zur Herstellung gefüllter Kunstharze geeignet, wobei für diesen Anwendungszweck die Oberfläche der Glaspulverpartikel sehr oft in an sich bekannter Weise mit geeigneten Silanen, z. B. Chlorsilanen, behandelt wird, um eine bessere mechanische und chemische Einbindung des Glaspulvers in die Kunststoffmasse zu erhalten. Zum Füllen von Kunstharzen in der

Dentaltechnik werden Glaspulver mit mittleren Korngrößen von 0,5 bis 3 µm, insbesondere von 0,5 bis 1,5 µm bevorzugt. Es lassen sich nach dem Verfahren zwar auch noch mittlere Korngrößen von unter 0,2 µm erzeugen, jedoch ist der Mahlfortschritt in diesem Bereich nur noch gering, so daß der Mahlvorgang sehr langwierig wird und im allgemeinen wirtschaftlich nicht mehr sinnvoll ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinstem Glaspulver hoher Reinheit mit einer mittleren Korngröße d_{50} von ≤ 10 µm durch Naßmahlen in Gegenwart von Mahlkörpern, **dadurch gekennzeichnet**, daß Glaspulver mit einer maximalen Korngröße von ≤ 300 µm in einer Rührwerksmühle mit Mahlkörpern aus Glas, deren Abrieb die Eigenschaften des erzeugten Glaspulvers nicht beeinträchtigt, in Anwesenheit einer Mahlflüssigkeit, bestehend aus Wasser oder Gemischen aus wenigstens 50 Gew.-% Wasser mit wenigstens einer wasserlöslichen sauerstoffhaltigen organischen Verbindung mit 1 bis 5 C-Atomen im Molekül bis zur gewünschten Korngröße gemahlen, danach der Mahlschlicker gefroren und anschließend die Mahlflüssigkeit durch Gefriertrocknung aus dem Mahlschlicker entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mahlkörper mit der gleichen Zusammensetzung wie das zu mahlende Glas verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Mahlkörper mit einer Größe von 0,3 bis 10 mm verwendet werden.
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Mahlkörper mit einer Größe von 0,5 bis 2 mm verwendet werden.
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zylindrische Mahlkörper verwendet werden.
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mahlflüssigkeit verwendet, die einen pH-Wert von 1 bis 12 besitzt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mahlflüssigkeit verwendet, die einen pH-Wert von 2 bis 6 oder von 8–12 besitzt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen pH-Wert mittels Salzsäure, Salpetersäure oder Ammoniak oder Ethylamin einstellt.
9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Mahlflüssigkeit Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Aceton oder tert. Butylalkohol mit einem Wassergehalt von 80 bis 99 Gew.-% verwendet werden.
10. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mühle verwendet, bei der die mit dem Mahlgut in Berührung kommenden Teile aus einem abriebfesten Kunststoff oder aus Glas, das gleiche oder ähnlich gleiche Eigenschaften wie das zu mahlende Glas besitzt, bestehen oder damit beschichtet sind.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kunststoff verwendet wird, der

mit Glaspulver und/oder Glasfasern verstärkt ist, die gleiche oder ähnliche Eigenschaften wie das zu mahlende Glas besitzen.

12. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Glaspulver nach der Gefriertrocknung 1 Stunde bis 10 Tage in oxidierender Atmosphäre bei einer Temperatur von 250°C bis zur Transformationstemperatur T_g erhitzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Glaspulver 12 bis 48 Stunden bei einer Temperatur von 400 bis 600°C in Luft erhitzt wird.

14. Verwendung des nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten Glaspulvers als Füllmittel für Kunststoffe, insbesondere im Dentalbereich.